

Rec'd PCT/PTO 03 DEC 2004 #2

PCT/JP 03/07154

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

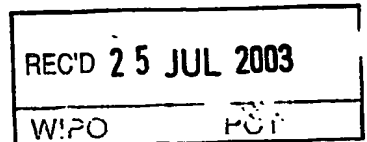
05.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月 5日

出願番号
Application Number: 特願2002-164195
[ST. 10/C]: [JP 2002-164195]



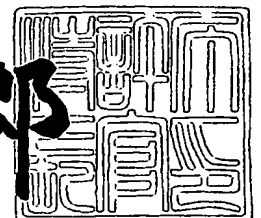
出願人
Applicant(s): ダウ コーニング アジア株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3054617

【書類名】 特許願

【整理番号】 J94851A1

【提出日】 平成14年 6月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 3/46

【発明の名称】 無機化合物成膜を有するポリシロキサンフィルム

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 2-6-22

 【氏名】 櫛引 信男

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県小田原市国府津 2丁目 5番 1-3号

 【氏名】 須藤 通孝

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都渋谷区鉢山町 10-15

 【氏名】 デミトリス エリアス カッツォウリス

【特許出願人】

 【識別番号】 000109185

 【氏名又は名称】 ダウコーニングアジア株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108578

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109699

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

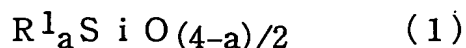
【発明の名称】 無機化合物成膜を有するポリシロキサンフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 400nm～800nmの波長領域に特定の吸収帯を有さない自立した架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層上に無機化合物層を備えたことを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 前記無機化合物層が金属または半導体金属酸化物の蒸着層である請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】 前記架橋ポリシロキサンフィルムが、
平均単位式(1)：



(式中、 R^1 は独立に炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 a は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表される、1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン、及び、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物を、白金触媒存在下に反応させて架橋することにより得られたものである、請求項1又は2記載の積層フィルム。

【請求項4】 前記平均単位式(1)で表されるポリシロキサンが、
($X R^2_2 Si O_{1/2}$)単位(X は炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は独立に X 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、
及び、

($R^3 Si O_{3/2}$)単位(R^3 は X 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)を必須の構成単位として含む請求項3記載の積層フィルム。

【請求項5】 前記平均単位式(1)で表されるポリシロキサンが、
($X R^4_2 Si O_{1/2}$)単位(X は炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は独立に X 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、
及び、

($Si O_{4/2}$)単位を必須の構成単位として含む請求項3記載の積層フィルム。

【請求項6】 400nm～800nmの波長領域に特定の吸収帯を有さない

い自立した架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層上に300℃以下で真空成膜法により無機化合物層を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視光領域で透明であり、複屈折を示さない架橋された透明ポリシロキサンフィルム上に無機化合物が成膜されたフィルムに関する。本発明の無機化合物成膜基板フィルムは、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等に使用される透明電極フィルムをはじめとする、オプト、オプトエレクトロニクス分野で広く使用されうるものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の高分子フィルムを基板材料とするフィルム型光学素子が有機ELディスプレイ、液晶ディスプレイ等に用いられ始めている。また、ディスプレイ等の薄型軽量化を進める上で、その重要性は増大している。さらに、ペーパー型ディスプレイが最近話題になっているが、そのようなディスプレイはフィルム型光学素子なくしては達成することのできない技術である。

【0003】

フィルムは高分子材料の最も適した技術分野のひとつであり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の結晶性フィルムを2軸延伸して透明化したフィルム、並びに、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の非晶性高分子のフィルムが主に知られている。これらはいずれも熱可塑性高分子であり、分子量および分子量分布を調節することによって容易に種々の自立したフィルムを製造することができる。

【0004】

一方、架橋高分子は、低分子化合物又は低分子量オリゴマーを架橋させて得られるものであるから、架橋の際に生じる収縮現象、内部応力等のためにフィルムを形成することが困難であることが多い。したがって、架橋高分子からなる自立

性フィルムを得ることは通常困難であり、ポリイミド以外の自立したフィルムを市場で入手することは難しい。実際に、架橋高分子からなるフィルムは、多くの場合、所定の基板上に形成された状態で実用に供されている。しかし、架橋構造ゆえに、高温時に熱可塑性樹脂にみられるメルトフローが起きず、ガラス転移温度以上でも極端な変形は起きないことが特徴として挙げられる。

【0005】

ところで、フィルム型素子で近年強く開発が求められているのが、複屈折性の少ない透明フィルム上に透明電極を形成した透明電極フィルムである。

【0006】

従来、透明電極の多くは、ガラス基板上に、 In_2O_3 、 SnO_2 あるいは ZnO 等の酸化物型半導体を、イオンスプレーティング法、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法等の種々の方法で形成させて電極としており、抵抗率の低い電極が得られるようになってきている。

【0007】

最近では、気相下での薄膜形成材料のためのターゲット材料が市販されており、真空蒸着、スパッタリング等が工業的規模で行われるようになってきている。また、薄膜形成装置等の改良により、ガラス基板よりも耐熱性が劣る高分子基板上でも薄膜を形成することが可能となってきた。

【0008】

例えば、ポリカーボネートを基板とするコンパクトディスク(CD)には反射膜としてアルミニウムがコーティングされている。また、反射防止膜がコーティングされた有機ガラスレンズ、及び、2軸延伸ポリエステルフィルムにアルミニウムがコーティングされた熱線反射フィルム等が実用化されている。

【0009】

そして、透明電極フィルムとしては、2軸延伸ポリエステルフィルムを基板としたものが開発され、タッチパネルの部品として商品化されている。また、ポリフェニレンビニレンのように耐熱性の機能性高分子のフィルムに直接電極をコーティングしてデバイス化することも検討されている(A. J. SPIE, Campbell et al, SPIE, Vol. 3476, pp. 98-110, 1998)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

熱可塑性高分子から製造されたフィルムは、その製造方法に起因して当該フィルム中の高分子鎖の配向が生じ易いことが知られている。例えば、加熱溶融された熱可塑性高分子をカレンダー処理する場合はカレンダーロールの作用によって、また、Tダイを介して押出成型する場合は押出機からの押出力によって高分子鎖が配向する。さらに、粗フィルムに対して延伸処理を行う場合は、延伸方向に沿って高分子鎖が配向することは避けられない。

【0011】

このような配向現象は、透明フィルムの場合に特に問題となる。なぜならば、透明フィルム中の高分子鎖が配向した場合、該フィルムを光が透過する際に複屈折が生じるからである。したがって、熱可塑性高分子からなる透明フィルムを透明電極フィルム等の基板として使用するには実用上改善すべき余地がある。

【0012】

熱可塑性高分子の配向の原因は、加熱溶融された状態で印加される応力であるが、加熱溶融状態での成型加工では何らかの応力の印加は避けられない。したがって、フィルム中の配向を抑制するためには、応力を付加しない成型加工、例えば、注型成型を行うことが考えられる。

【0013】

しかし、熱可塑性高分子の注型フィルム成型は多くの問題がある。例えば、熱可塑性高分子の未反応モノマー、注型成型用溶液の溶媒、並びに、耐熱性等を付与するために添加される各種の添加剤がフィルムから揮散してフィルムの周囲を汚染するおそれがある。なお、未反応モノマーの揮散を防止するために、合成された熱可塑性ポリマーを精製後に、注型成型用溶液を得ることも可能であるが、その場合であっても、注型成型用溶液の溶媒の揮散は回避できないし、精製工程に要する時間及びコストの面で不利である。

【0014】

しかも、仮に、注型成型で熱可塑性高分子フィルムが得られたとしても、熱可塑性高分子からなるフィルムは一般に耐熱性に乏しく、高温下で機械的物性が低

下するので熱を発生する電子製品中での使用に困難がある場合がある。なお、ポリスルホン等のように高耐熱性の熱可塑性非結晶ポリマーも知られているが、例えばポリスルホンは400nm近傍までの光の吸収帯が存在し、光透過率の点で光学材料としては難点がある。

【0015】

そこで、耐熱性に優れた架橋高分子を用いてフィルムを形成することが考えられる。架橋高分子の場合、液状のモノマー又は低分子量のプレポリマーを架橋させて所定の形状に高分子化するので当該形状の付与のために応力の印加が不要である。したがって、高分子鎖の配向は生じない。しかも、熱硬化性樹脂のような架橋性モノマー等からなるフィルムの場合、残留モノマー等の低分子化合物が含まれていても、それらは3次元架橋した高分子ネットワーク中に捕捉され、フィルムからの拡散が抑制されるために、上記の熱可塑性樹脂の注型成型でみられるような問題は存在しない。

【0016】

特に、架橋高分子の一つである架橋ポリシロキサンは耐熱性、光学的透明性に優れた高分子であることが周知である。また、ポリシロキサンの光学特性の一つに複屈折が少ないという特徴がある。これは、画像に関わる光学材料では重要な性質であり、また、光記録の読み取りエラーを低減する上でも重要な性質である。したがって、ポリシロキサンフィルムは透明電極フィルム等のフィルム型光学素子の基板材料として好適な特性を備えている。

【0017】

また、ポリシロキサンでは、熱安定性、UV吸収剤、酸化防止剤等を添加しなくとも耐熱性、紫外線安定性、耐酸化安定性等の面で優れた性質を発現できることが知られている。したがって、ポリシロキサンは、真空製膜時の条件下での安定性が高いことが期待される。この特性は、ポリシロキサン上に無機化合物を製膜して電極フィルムを製造することの可能性を示唆するものである。

【0018】

しかし、ポリシロキサンが架橋高分子である以上、市場で自立性を有するポリシロキサンフィルムを入手することが困難であることに変わりはない。したがっ

て、実用的に十分な物性を備えた、自立性のポリシロキサンフィルムは未だ市場にはみられない。

【0019】

本発明の目的は、透明性に優れ、複屈折の少ない、架橋ポリシロキサンフィルムからなる無機化合物成膜基板フィルムを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、400nm～800nmの波長領域に特定の吸収帯を有さない自立した架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層上に無機化合物層を有する積層フィルムによって達成される。

【0021】

前記無機化合物層は、好ましくは、金属又は半導体金属酸化物の蒸着層から構成される

【0022】

前記透明層を構成する架橋ポリシロキサンフィルムは、平均単位式(1)： $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$

(式中、 R^1 は独立に炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 a は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表される、1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン(以下、「前記平均単位式(1)のポリシロキサン」という)、及び、ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物(以下、「前記有機ケイ素化合物」という)を、白金触媒存在下に反応させて、架橋することにより得られたものが好ましい。

【0023】

すなわち、前記架橋ポリシロキサンフィルムは、前記平均単位式(1)のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び、白金触媒を含むフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；前記未硬化フィルムを架橋して硬化フィルムを得る工程；及び前記硬化フィルムを前記基板から剥離する工程を経て製造することができる。

【0024】

前記平均単位式(1)のポリシロキサンは、 $(XR^2_2SiO_{1/2})$ 単位(Xは炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は独立にX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、及び、 $(R^3SiO_{3/2})$ 単位(R^3 はX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)を必須の構成単位として含んでよく、また、 $(XR^4_2SiO_{1/2})$ 単位(Xは炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は独立にX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、及び、 $(SiO_{4/2})$ 単位を必須の構成単位として含んでもよい。

【0025】

前記架橋ポリシロキサンフィルムは、自立性であり、400～800nmの波長領域に特定の吸収帯を有さず、インデックスマッチング液を使用せず測定した光透過率が400nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を具備するものである。

【0026】

本発明の積層フィルムは、400nm～800nmの波長領域に特定の吸収帯を有さない自立したポリシロキサンフィルムからなる透明層上に300℃以下、好ましくは、250℃以下で、真空成膜法により無機化合物層を形成することにより製造することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明の積層フィルムの透明層を構成する架橋ポリシロキサンフィルムは、白金触媒の存在下、前記平均単位式(1)のポリシロキサン中の不飽和結合基と前記有機ケイ素化合物中のSiH基との間での付加型架橋反応により架橋されており、その他の例えば縮合型架橋反応にみられるように低分子量物質を放出することがない。したがって、架橋反応によるフィルム全体の収縮の程度が低く、また、当該収縮に起因するフィルムの内部応力も小さい。また、光散乱の原因となるボイドの発生も少ない。

【0028】

前記平均単位式(1)のポリシロキサンは、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6、より好ましくは炭素数1又は2の、一価の飽和炭化水素基、或いは、炭素数2~10、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6の一価の不飽和炭化水素基(前記平均単位式(1)では両者共「R¹」で表される)を含む。炭素数2~10の不飽和炭化水素基は炭素数2~10の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素数6~10の芳香族炭化水素基に分けられるが、本発明の前記平均単位式(1)のポリシロキサンは、少なくとも2つの不飽和脂肪族炭化水素基を含んでいる。

【0029】

炭素数1~10の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンタニル基、ヘキサニル基、ヘプタニル基、オクタニル基、ノナニル基、デカニル基等のアルキル基が挙げられる。ポリシロキサンの耐熱性等の観点からは、メチル基が好ましい。

【0030】

炭素数2~10の不飽和脂肪族炭化水素基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等のアルケニル基が挙げられる。ポリシロキサンの架橋反応性等の観点からは、ビニル基が好ましい。

【0031】

炭素数6~10の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。ポリシロキサンの耐熱性等の観点からは、フェニル基が好ましい。

【0032】

前記平均単位式(1)のポリシロキサンは、3官能性単位と1官能性単位からなるポリシロキサン、または、4官能性単位と1官能性単位からなるポリシロキサンを包含する。また、前記平均単位式(1)のポリシロキサンは特に2官能性単位の使用を排除するものではなく、その目的・用途に応じて2官能性単位を適

宜使用してもよい。ただし、一般に、2官能性単位をポリシロキサン中に導入すると得られるフィルムの柔軟性は増大するが、その強度が低下して形状変化の要因ともなるので、2官能性単位の含有割合は、本発明の効果を低下させない範囲に限定される。

【0033】

前記平均単位式(1)のポリシロキサンは $(X R^2_2 S i O_{1/2})$ 単位(X 及び R^2 は上記と同様である)、及び、 $(R^3 S i O_{3/2})$ 単位(R^3 は上記と同様である)を必須の構成単位とするものと、また $(X R^2_2 S i O_{1/2})$ 単位(X 及び R^2 は上記と同様である)及び $(S i O_{4/2})$ 単位を必須の構成単位とするものがあり、それぞれの構成単位のもル比及び分子量は、広い範囲のものが使用可能である。

【0034】

前記平均単位式(1)のポリシロキサンの分子量は特に限定されるものではない。一般に、ポリマーフィルムの強度は当該ポリマーの分子量に依存することは周知である。しかし、本発明で使用される架橋ポリシロキサンフィルムの場合、フィルム強度は後述する架橋剤の役割を担う $S i H$ 基を分子中に有する有機ケイ素化合物との組み合わせにも影響を受ける。したがって、前記平均単位式(1)のポリシロキサンの分子量は、架橋ポリシロキサンフィルムの使用目的及び用途に応じて、適宜選択することができる。なお、実用的な面からは、架橋ポリシロキサンフィルムの引張強度は10メガパスカル以上であることが好ましい。

【0035】

本発明で使用される架橋ポリシロキサンフィルムでは、架橋点間の距離が長くなればフィルムとしての柔軟性が増し、架橋点間の距離が短くなればフィルムの脆さが増大することが定性的に理解される。架橋点間距離を短くするには、例えば、前記平均単位式(1)のポリシロキサンとして低分子量のものを選択し、且つ、前記有機ケイ素化合物として、ケイ素原子に直接結合した水素原子の個数ができるだけ多いものを選ぶことが好ましい。他方、架橋点間距離を長くするには、前記平均単位式(1)のポリシロキサンとして高分子量のものを選択し、且つ、前記有機ケイ素化合物として、ケイ素原子に直接結合した水素原子の個数がで

きるだけ少ないものを選ぶことが好ましい。このように、前記平均単位式(1)のポリシロキサンの分子量及び前記有機ケイ素化合物の水素原子個数を適切に選択することにより、架橋ポリシロキサンフィルムの機械的物性を制御することができる。

【0036】

前記有機ケイ素化合物は、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子を2個以上有するものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは、有機溶媒の存在下または非存在下にて、前記平均単位式(1)のポリシロキサンと相溶性を有するものが使用される。前記有機ケイ素化合物としては、当該技術分野で使用される通常的手段によって合成されたものでもよいし、また、市販されているものでもよい。

【0037】

前記有機ケイ素化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(1) メチルシラン、ジメチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、フェニルトリス(ジメチルシロキシ)シラン等のシラン系有機ケイ素化合物

(2) 1, 2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン等の芳香族系有機ケイ素化合物

(3) $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_m-(\text{MeHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ (式中、 m は0又は1以上の整数、 n は2以上の整数)等の両末端トリメチル封止鎖状メチルヒドロジェンポリシロキサン

(4) $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_p-(\text{MeHSiO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ (式中、 p 及び q は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数)、例えば、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、等の両末端水素鎖状メチルヒドロジェンポリシロキサン

(5) $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_m-(\text{MeHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_m-(\text{PhHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ (式中、 m は0又は1以上の整数、 n は2以上の整数)等の両末端トリメチル封止鎖状メチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン

(6) $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_p-(\text{MeSiHO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_p-(\text{PhSiHO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}-[(\text{Me}_2\text{HSiO})\text{PhSiO}]_p\text{SiMe}_2\text{H}$ (式中、 p 及び q は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数)等の両末端水素鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン

(7) $(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n$ 、 $(\text{PhMeSiO})_m(\text{PhHSiO})_n$ 、 $(\text{PhMeSiO})_m(\text{MeHSiO})_n$ (式中、 m は0又は1以上の整数、 n は2以上の整数)、例えば、フェニルヒドロシクロシロキサン(3又は4量体)、等の環状ポリシロキサン

(8) ビス[(p -ジメチルシリル)フェニル]エーテル等のエーテル型有機ケイ素化合物

(9) $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{1.5}0.75$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_20.5$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{2.5}0.25$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{1.7}(\text{OMe})_{0.06}0.62$ 、 $\{(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\}_2$ 、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 等の有機ケイ素化合物

(10) $\text{R}^5_b\text{R}^6_c\text{SiO}(4-b-c)/2$ 単位 (式中、 R^5 はMe又はPh、 R^6 はH、 b は0~2の範囲の整数、 c は1~3の範囲の整数、 $b+c$ は3以下の整数)を含むシリコーン樹脂系化合物(但し、1分子中に少なくとも2のHを含む)

等(上記各式中、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表わす)が挙げられる。

【0038】

前記平均単位式(1)のポリシロキサン中の脂肪族不飽和結合、特にビニル基、は短波長光を吸収し、また、空気中の酸素と反応するので、架橋ポリシロキサンフィルム中には未反応の前記平均単位式(1)のポリシロキサンは残存しないことが好ましい。

【0039】

理論上は、前記平均単位式(1)のポリシロキサン中の脂肪族不飽和結合数と前記有機ケイ素化合物の水素原子数の比が1:1であれば前記平均単位式(1)のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物の両者は完全に反応するはずであるが、実際には一部が反応せず残存する場合がある。

そこで、脂肪族不飽和結合数よりも水素原子数を多くすることにより、架橋反応後に残存する脂肪族不飽和結合の数を可能な限り低減することができる。した

がって、これにより得られるフィルムの紫外線や酸素による劣化を抑制し、光透過率の向上を図ることができる。しかし、前記平均単位式(1)のポリシロキサンに対して有機ケイ素化合物の量をあまりに過剰に使用すると反応効率等の面で問題がある。本発明のフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物においては、通常、前記平均単位式(1)のポリシロキサンが有する脂肪族不飽和炭化水素基の個数に対し、前記有機ケイ素化合物が有するケイ素原子に直接結合した水素原子の個数が等量または過剰となるように、前記平均単位式(1)のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物を配合する。但し、未反応で残存するケイ素原子に直接結合した水素原子が水分と反応して、シラノール基を生成することがあるので、フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物の用途によっては、前記有機ケイ素化合物の量をシラノール基生成を招かない程度にする必要がある。前記平均単位式(1)のポリシロキサン中の脂肪族不飽和基に対する前記有機ケイ素化合物中の水素原子のモル比が1:1以上、好ましくは1.1~1.5、の条件を満足する場合には、前記平均単位式(1)のポリシロキサン100質量部に対し前記有機ケイ素化合物を10~120質量部と変化させることができる。

【0040】

光学素子としての用途のためには、架橋ポリシロキサンフィルムは可視光領域、特に400~800nmの波長領域で透明であることが好ましい。架橋ポリシロキサンフィルムの透明性を高めるためには、前記平均単位式(1)のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物のそれぞれのケイ素原子に結合する基を可能な限り、同一の基とすることが好ましい。例えば、R¹基が主にフェニル基である前記平均単位式(1)のポリシロキサンには、同じくフェニル基がケイ素原子に直接結合した前記有機ケイ素化合物を使用することが推奨される。

【0041】

前記白金触媒は、通常のヒドロシリル化反応やシリコンゴムの架橋に用いられる白金触媒を使用することができる。白金触媒の例としては、塩化白金、クロロ白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-フォスフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が挙げられる。白金触媒の使用量は格別制限されるものではないが、例えば、架橋性ポリシロキサン組成物の全重量に対して白金金属換算で0.0

0.0001～3重量%程度、或いは、前記平均単位式(1)のポリシロキサン+前記有機ケイ素化合物の合計量に対して白金金属換算で0.5～100ppm程度が使用されるが、当該組成物中の具体的な成分に依存してその配合量は増減することができる。

【0042】

本発明の積層フィルムの透明層を構成する架橋性ポリシロキサンフィルムは、上記の必須成分以外にフィルムに所望の物性を付与するための任意の添加剤、例えば、ポリシロキサンに一般に配合されている各種のフィラー、繊維等、を含んでもよい。

【0043】

例えば、フィルムの高い光学的透明性が要求されないときには、一般的な添加粒子であるシリカ(フェームドシリカ、コロイダルシリカを含む)、アルミナ等の無機粒子を添加して、フィルムの強度を向上させることができる。無機粒子の配合量は、目的とする物性にもよるが、フィルム全体の0～10重量%、好ましくは0～5重量%程度とすることができる。

【0044】

なお、無機粒子を配合する場合であっても、当該粒子の粒径を調節することによってフィルムの透明性を保持することができる。粒子添加による不透明化は添加粒子による光散乱に起因するため、粒子を構成する材料の屈折率によっても異なるが、概ね入射光波長の $1/5 \sim 1/6$ 以下の直径、例えば平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、の粒子であれば散乱を抑制してフィルムの透明性を維持することができる。

【0045】

無機粒子が添加された複合架橋ポリシロキサンフィルムの透明性を維持するために、上記した粒径の制御以外にも、例えば、添加した無機粒子が2次凝集を起こさないように当該無機粒子の表面を有機化合物によって処理する等の方法を採用することもできる。

【0046】

本発明の積層フィルムの透明層を構成する架橋ポリシロキサンフィルムには、

フタロシアニン系色素、従来の蛍光体等の染料・顔料等も添加することができる。特に、前記架橋ポリシロキサンフィルムは可視光領域に特定の吸収帯を有しないので、可視光を吸収して光励起によって所定の機能を発現する添加剤を添加して本発明のポリシロキサンフィルムを機能化することが可能である。

【0047】

次に、本発明の積層フィルムの透明層を構成する架橋ポリシロキサンフィルムの製造方法について説明を行う。

【0048】

前記架橋ポリシロキサンフィルムは、前記平均単位式(1)のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金触媒を含む架橋性ポリシロキサン組成物をフィルム成型することによって得ることができる。具体的には、フィルム成型においては、前記架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成し、当該未硬化フィルムを架橋・硬化し、硬化フィルムを当該基板から剥離する一連の操作が行われる。

【0049】

前記フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物は、前記平均単位式(1)のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金触媒を任意の溶媒に溶解させて調製することができる。溶媒の使用量は、例えば、フィルム成型用ポリシロキサン組成物100質量部に対して1質量部～300質量部の範囲で使用されるがこの範囲に限定されるものではない。そのような溶媒としては、架橋時の温度が約200℃に達することもありうることから、沸点が200℃以下のものでポリシロキサンを溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、及びtert-ブチルアルコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン及びオクタン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、THF等のエーテル；プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチル

エーテル、プロピレングリコール n -プロピルエーテル、及びエチレングリコール n -ブチルエーテル等のグリコールエーテル；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、 N -メチルピロリドン等の有機溶媒が挙げられる。一般には、比較的高沸点の有機溶媒が作業性から好ましい。そのような高沸点溶媒としては、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、 N -メチルピロリドンが挙げられる。

【0050】

比較的分子量の低いポリシロキサンを前記平均単位式 (1) のポリシロキサンとして使用する場合は、上記の溶媒を使用する必要はなく、前記平均単位式 (1) のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金触媒の混合物を架橋性ポリシロキサン組成物として基板上に直接塗布して未硬化フィルムを形成することができる。この場合、塗布操作性の面から、当該混合物の粘度は $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【0051】

上記したとおり、架橋反応後に残存する脂肪族不飽和結合の数を可能な限り低減して、得られるフィルムの光透過率、耐紫外線特性、耐酸素特性等を向上させるために、前記平均単位式 (1) のポリシロキサンのビニル基量に対して有機ケイ素化合物の水素原子量が若干過剰となるように、前記フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物中の前記平均単位式 (1) のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物の配合量を制御することが好ましい。

【0052】

基板としては、剥離性が良く表面が平滑であれば特に限定するものではないが、架橋性ポリシロキサン組成物中の必須成分である前記平均単位式 (1) のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び白金触媒、並びに、当該組成物が溶剤乃至添加剤を含む場合は当該溶剤乃至添加剤、に対して安定であり、かつ、未硬化フィルムの架橋反応時の温度環境下に耐性を有するものを使用する必要がある。基板材料としては、ガラス、グラファイト等の無機物質、鉄、ステンレス等の金属材料、或いは、ポリテトラフルオロエチレン等の高耐熱性樹脂、或いは、こ

これらの複合体を使用することができる。

【0053】

未硬化フィルムの架橋（硬化）は、当該フィルムを室温以上の温度で加熱することにより行うことができる。加熱温度については、室温以上であれば格別限定されるものではないが、例えば、40℃以上～200℃以下の温度で行われる。加熱時に生じる前記平均式（1）のポリシロキサンへの前記有機ケイ素化合物のハイドロシリレーション型付加反応は、前記白金触媒によって触媒される。加熱態様は必要に応じて適宜調整することが可能である。例えば、短時間の複数の加熱を繰り返してもよいし、長時間の連続的な単一の加熱を行ってもよい。

【0054】

なお、架橋・硬化時の白金触媒による反応性を調節して作業性を改善するために、反応調節剤として、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ビス（2-メトキシ-1-メチルエチル）マレエート、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシ-3-オール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ジフェニルホスフィン、ジフェニルホスファイト、トリオクチルホスフィン、ジエチルフェニルホスホナイト、メチルジフェニルホスフィナイト等の硬化遅延剤を架橋性ポリシロキサン組成物中に予め添加していてもよい。

【0055】

架橋操作により基板上で硬化したフィルムは、当該技術分野で周知の剥離手段により、基板から剥離して自立した独立のフィルムとすることができる。剥離手段としては、例えば、ドクターブレード、真空吸引等による機械的な分離手段を好適に使用することができる。本発明のポリシロキサンフィルムの厚みは、用途に応じて適宜変更することが可能であるが、典型的には、5～200 μmである。

【0056】

このようにして製造された架橋ポリシロキサンフィルムは、通常の熱硬化性樹脂の注型成型によって製造されたフィルムとは異なり自立性であり、独立したフィルムとして存在する。また、前記架橋ポリシロキサンフィルムは、可視光領域

に特定の光吸収帯を有さないために、反射を除けばほぼ100%の透過率を有するものである。すなわち、具体的には、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を具備することができる。

【0057】

そして、前記架橋ポリシロキサンフィルムは、熔融状態で応力を印加して製造されるものではないので、高分子鎖の配向の問題が存在しない。したがって、複屈折は無視できる程度に小さい。実際に、偏光子を用いて測定する限りにおいては、偏光は観測されない。

【0058】

前記架橋ポリシロキサンフィルムは、前記平均単位式(1)のポリシロキサンが有する不飽和脂肪族炭化水素基と、前記有機ケイ素化合物が有するケイ素原子に直接結合した水素原子との間で生じる付加型架橋反応により高分子化して得られるものである。このような付加型架橋反応では架橋に伴う低分子量の副生物の発生が起きないので、通常の熱硬化性樹脂にみられる縮合型の架橋反応に比べ、架橋によるフィルムの体積の収縮は小さく抑えられる。このため、付加型架橋反応により得られるポリシロキサンフィルムでは、得られたフィルム中の内部応力も小さい。したがって、前記架橋ポリシロキサンフィルムでは、内部応力に起因する歪の発生が抑止される。このことは、フィルムの光学的均一性の向上および強度の向上にも好ましく寄与する。

【0059】

また、前記架橋ポリシロキサンフィルムは、300℃まで加熱してもフィルム形状を維持し、且つ、重量変化もみられない。また、加熱後の機械的特性にも優れており、架橋ポリシロキサンフィルムの機械的特性は加熱前後でほとんど変化しない。したがって、本発明で使用される架橋ポリシロキサンフィルムはポリカーボネート等の汎用エンジニアリングプラスチック並みの高耐熱性を有しており、特に耐熱性が求められる電気・電子分野に好適に使用することができる。実際に、300℃で加熱した前後に室温で機械的特性を測定したところ、弾性率約1.5GPa、引張強度約20～30MPaであり、加熱による変化はみられない。

【0060】

本発明の積層フィルムの基板である透明層は、架橋ポリシロキサンフィルムの単層から構成することができるが、必要に応じて、複数の架橋ポリシロキサンフィルムの積層体、或いは、架橋ポリシロキサンフィルムと当該架橋ポリシロキサンフィルム以外の他の透明なフィルム又はシートとの積層体から構成してもよい。

【0061】

本発明の積層フィルムは、上記のように製造された架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層の表面に、無機化合物層を形成することにより製造することができる。

【0062】

一般に高分子フィルムは絶縁体であり可撓性を有することから、各種の製膜用基板として応用されている。例えば、高分子フィルム基板上に $a\text{-Si}\{\text{H}\}$ (アモルファスシリコン)、 $p\text{-Si}$ (ポリクリスタリンシリコン)、透明電極物質等を成膜した電極素子；光通信用の波長分割フィルター、帯域フィルター等の各種フィルター；反射防止膜を製膜した反射防止フィルム；シリカがフィルム上に成膜されたガスバリアフィルム等が実用化されている。

【0063】

本発明で使用される架橋ポリシロキサンフィルムは、耐熱性を有し、吸水性に乏しい高分子であり、架橋体であるために、真空成膜時に低分子量成分が蒸発して成膜に障害をきたすということがない。そのため種々の真空成膜方法を施してその表面に無機化合物層を形成することが可能である。

【0064】

すなわち、 $400\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の波長領域において特定の吸収帯を有さない架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層（以下、単に「透明層」と称する）上に無機化合物からなる蒸着層を成膜してなる本発明の積層フィルムは、基板としての透明層の温度が 300°C 以下の条件下で真空成膜方法を施すことによって製造することができる。この温度条件は透明層の変形或いは分解を抑制するた

めに必要なことであり、より好適には成膜の際の透明層の温度が250℃以下であることが好ましい。

【0065】

無機化合物層の材料は、蒸着し得る限り特に限定されることなく、蒸着される金属、半導体金属酸化物等の通常の方法を用いることができる。そのような通常の方法の例としては、 SiO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO (Indium-Tin-Oxide; $\text{In}_2\text{O}_3\text{-xSn}$)、 NiO 、 FeO 、 Cu_2O 、アルミナ、タンガステン、金、銀、銅、アルミニウム、ダイヤモンド等を挙げることができる。無機化合物層の層厚はその材質にもよるが、例えば、50～5000オングストロームの範囲内で適宜設定することができる。なお、可視光領域に吸収帯を有する銀等の金属であっても50～100オングストローム程度の極めて薄い層とすれば、十分に、透明な無機化合物の導電層を形成し、得られた積層フィルムが透明電極材料として機能することが可能である。

【0066】

透明電極材料としては、特に、400nm未満の短波長領域にバンドギャップ吸収を有する金属酸化物型半導体物質から選択される、可視光領域で透明性の高い材料を使用することができる。そのような材料としては、例えば、 SiO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO等の金属酸化物半導体が挙げられる。

【0067】

本発明の積層フィルムの製造に使用される真空成膜方法としては、熱CVD、プラズマCVD、MOCVD等のガスを成膜源とする方法、ターゲットを成膜源とする蒸着、イオンプレーティング、DC或いはRFスパッタ等の方法を採用することができる。

【0068】

ところで、従来の有機系高分子フィルム基板へ無機化合物層を成膜する場合、特に成膜チャンバ内に含まれた酸素がプラズマで活性化されて高エネルギー酸素となるような成膜方法は望ましくない。これは一般に、有機化合物はそのような酸素により酸化分解を受け易いからである。

【0069】

成膜チャンバ内に酸素を導入して無機化合物層を成膜する必要がある例として、金属酸化物型半導体を無機化合物層とする場合が挙げられる。金属酸化物型半導体としては、典型的には In_2O_3 、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3-x\text{Sn}$)、 SnO_2 、 ZnO のn型半導体や NiO 、 FeO 、 Cu_2O などのp型半導体が挙げられる。

【0070】

一般に、これらの無機化合物層の形成時には成膜チャンバ内を真空にした後、成膜時に 10^{-4} Torr程度のアルゴンと 10^{-5} Torr程度の酸素ガスを導入して、ITO等の金属酸化物型半導体中の酸素欠損を補償し、キャリア濃度減少による抵抗の増大を防止することが行われている。また、このようにして成膜された無機化合物層については、抵抗値を調整するためにドーピングが行われている。例えば、導電性物質として ZnO を選んだ場合はInやAl等がドーピングされ、同じく SnO_2 の場合はSbやFなどのドーピングが行われている。これらの方法により、一般には抵抗値を $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega/\text{cm}$ 程度に調節することができる。

【0071】

本発明の積層フィルムの基板を構成する透明層は酸素等への耐性が高いために、このような成膜及びドーピング方法を適用して、その表面に無機化合物層を形成することが可能である。

【0072】

ところで、ポリシロキサンは表面張力が小さいため接着力が乏しいとされているので、積層フィルム中の透明層と無機化合物層との間の接着性を特に補う必要がある場合は、イオンプレーティング法を使用するのが好適である。この方法では、気相中の分子がイオンによって加速され、基板となる透明層に大きな運動エネルギーで衝突し、透明層と成膜された無機化合物層との密着性が向上する。なお、通常のRFスパッタで無機化合物層を成膜した積層フィルムと比べても、沸騰水に浸漬したときや 300°C での加熱後の性状に関して、顕著な差異は認められない。

【0073】

また、無機化合物を基板上に成膜する場合、形成された層の結晶化を促進する

ためにアニーリングが行われるが、本発明における透明層は、300℃で加熱しても何の物性変化も観測されないので、300℃近傍でのアニーリングを施すことが可能である。

【0074】

そして、金属を基板上にスパッタ成膜して無機化合物層を形成する場合は、金、銀、銅等の貴金属を始めとして多くの金属を300℃未満の温度で透明層上に成膜することが可能である。

【0075】

チャンバ内に導入したガスを分解して透明層上に無機化合物層を形成するCVDは、プラズマCVDのように低温(200~250℃)で行う限り何らの問題を生じることは無い。例えば、 $a-Si\{H\}$ の成膜では、チャンバ内圧を、アルゴン或いは水素0.1~1Torr; SiH_4 、 Si_2H_6 等のシランガスを0.01~0.1Torr; RF電力を数10~数100mW/cm²程度とするため、基板となる透明層の温度が200~250℃程度になるが、十分に成膜することができる。

【0076】

このように、成膜するときの環境条件の一つである温度にもポリシロキサンは耐えることができ、さらに、ポリシロキサンは当該環境に存在する物質により影響を受けないため、本発明の積層フィルムは、真空成膜法を用いて何らの差し障りなく製造することができる。

【0077】

特に、本発明の積層フィルムの基板である透明層は、真空成膜法実施の際に当該透明層の周囲に存在する酸素の影響を受けない。一般に、酸素を含む化合物、例えばテトラエトキシシランを用いてCVDでシリカ膜をポリマーフィルム上に成膜して、気体透過性の低下防止、耐磨耗性劣化防止または擦過防止に用いることが行われているが、このことは、本発明の積層フィルムにおいてもそのような処理を行うことに何らの問題が無いことを示唆している。

【0078】

ところで、一般に、高分子フィルム基板表面に特に無機化合物からなる無機化

合物層を形成した場合、当該高分子と無機化合物との熱膨張の差が大きいため、無機化合物層形成時の基板温度が高いと、室温に冷却したときに内部応力が発生し、無機化合物層の基板への密着性が低下し、また、無機化合物層又は基板が変形するおそれがある。しかしながら、本発明の積層フィルムでは、基板である透明層の熱安定性が高いために、そのような不都合が生じるおそれが少ない。

【0079】

本発明の積層フィルムは、無機化合物層を備えているので各種のフィルム状デバイスとして使用することが可能である。特に、無機化合物層が可視光領域で透明な場合には、積層フィルム全体としての高い透明性のために、例えば透明電極フィルム等の光学素子として使用することも可能である。

【0080】

【発明の効果】

本発明の積層フィルムでは、透明な架橋ポリシロキサンフィルムを基板として使用しているので、熱可塑性ポリマーフィルムを基板とする場合に比して優れた耐熱性を有している。また、基板の耐熱性が高いので半導体金属酸化物、金属等の導電性材料からなる無機化合物層を真空成膜法により容易に形成することが可能である。無機化合物層の材料として、例えば、ITOやアモルファスシリコン等の透明電極材料を使用することも可能である。

【0081】

そして、本発明の積層フィルムの透明層を構成するポリシロキサンフィルムは可視光領域のみならず、近紫外領域から近赤外領域に至るまで良好な光透過性を有しており、また、複屈折が無いか、あっても極めて小さい。したがって、本発明の積層フィルムは、無機化合物層として透明電極材料を使用した場合には、例えば、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイ等の薄型ディスプレイの電圧印加電極としての透明電極フィルムとして使用することができる。

【0082】

また、本発明の積層フィルムは、各種フィルター、反射板等のフィルム型光学素子として使用することも可能であり、また、無機化合物層の抵抗値を調節する

ことによって帯電防止、電磁遮蔽用のスクリーン等の用途にも用いることが可能である。

【0083】

なお、本発明の積層フィルムは透明層の耐化学処理安定性が高いので、各種のエッチングを施すことによって、無機化合物層の一部を除去して、例えば電極パターンを形成することも可能である。

【0084】

【実施例】

透明層の製造例 1

GPC分子量約1700のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{1.5}]_{0.75}$ 樹脂の75質量%トルエン溶液4gに、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを0.69g添加し、充分に攪拌した。

その後、更に、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンと塩化白金酸との錯化合物を、上記ポリシロキサンと1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの混合物の固形分質量に対して白金金属質量で2ppm添加し、攪拌を継続してキャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを得た。

【0085】

このフィルムは透明であり、厚みは70 μm であった。フィルムの光透過率を島津分光光度計3100PCで測定したところ、400~700nmでの光透過率は85%以上であった。次に、偏光子を用いてフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、フィルムには複屈折が無いことが確認された。

【0086】

次に、得られたフィルムを幅1cm、長さ10cmに切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離60mm、引張り速度60mm/分で室温でのヤ

ング率、引張り強度を測定した。フィルムのヤング率は1.5ギガパスカル、引張り強度は23メガパスカルであった。

【0087】

透明層の製造例2

製造例1で作成したフィルムを200℃で2時間加熱し、室温に冷却後、島津分光光度計3100PCで光透過率を測定したところ、400～700nmでの光透過率は85%以上であった。次に、偏光子を用いてフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、フィルムには複屈折が無いことが確認された。

【0088】

次に、フィルムを幅1cm、長さ10cmに切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離60mm、引張り速度60mm/分で室温でのヤング率、引張り強度を測定した。ヤング率は1.5ギガパスカル、引張り強度は約23メガパスカルであり、熱処理前のフィルムと変化は見られなかった。

【0089】

透明層の製造例3

GPC分子量約1700のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{1.5}]_{0.75}$ 樹脂3gに、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを0.69g添加し、充分攪拌した。得られた混合物は室温で液状であった。

その後、更に製造例1で使用したのと同じ白金触媒を、上記樹脂と1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの混合物の質量に対して白金金属質量で2ppm添加し、更に、反応遅延剤として2-メチル-3-ブチン-2-オールを白金金属質量の100倍添加し添加し素早く攪拌した。

このようにして得られた混合物をガラス基板上に流延して室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却した、ガラス基板より剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。厚み120μmで透明なフィルムがえられた。

【0090】

透明層の製造例4

分子量 2,700 のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.12}[\text{MeSiO}_{1.5}]_{0.88}$ 樹脂の 90%トルエン溶液 4.51 g に、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンを 1.11 g 添加し充分攪拌した。

その後、更に、製造例 1 で使用したのと同じ白金触媒を上記樹脂と 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンの混合物の重量に対して白金重量で 2 ppm 添加し、攪拌を継続してキャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約 1 時間放置した後、100℃で約 2 時間、150℃で約 3 時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。

【0091】

次に、得られたフィルムを幅 1 cm、長さ 10 cm に切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離 60 mm、引張り速度 60 mm/分で室温でのヤング率、引張り強度を測定した。フィルムのヤング率は 1.1 ギガパスカル、引張り強度は 15 メガパスカルであった。

【0092】

透明層の製造例 5

(合成例 1)

(SiH 含有ポリシロキサンの合成) 78 g の 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、95 g のヘキサメチルジシロキサン、48 g のエタノール、59 g の水、33 ml の 35%濃塩酸を反応容器に入れて-10℃に冷却し攪拌した。これに 270 g のテトラエトキシシランを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化アンモニウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒をアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率 84%。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、核磁気共鳴分光分析および水素基の定量から、この重合体の平均組成式は $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{SiO}_4/2)$ で表される。

【0093】

(合成例 2)

(ビニル基含有ポリシロキサン合成) 50 g の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、44 g のヘキサメチルジシロキサン、22 g のエタノール、31 g の水、16 ml の 35% 濃塩酸を反応容器に入れて 40 ~ 50℃ で 30 分 攪拌 した。これに 125 g のテトラエトキシシランを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化ナトリウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒をアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率 92%。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、核磁気共鳴分光分析および水素基の定量から、この重合体の平均組成式は $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{SiO}_{4/2})$ で表される。

【0094】

合成例 1 の SiH 含有ポリシロキサン 5 g (SiH 基 2.3 mmol) と合成例 2 のビニル基含有ポリシロキサン 4.5 g (SiVi 基 18.6 mmol) を混合し、これに製造例 1 で使用したのと同じ白金触媒をポリシロキサン総重量に対して 5.4 ppm 加え、攪拌を継続して、キャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約 1 時間放置した後、100℃ で 2 時間、150℃ で約 3 時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。

このポリシロキサンフィルムについて、日立 USP 3100 分光光度計で、分光透過率を測定したところ、280 nm で 30%、300 nm で 88%、400 ~ 700 nm で 92% であった。

【0095】

実施例 1

薄膜形成チャンバ内で、製造例 1 で得られたフィルム上に ITO 透明層を形成して透明積層フィルムとした。

具体的には、RF スパッタリング法を採用し、ITO をターゲットとした。チャンバ内を真空に減圧後、酸素濃度を 2×10^{-4} Torr に調整し、RF パワー

を 500W に設定し、且つ、フィルム温度を 60℃ に維持して ITO 層の形成を行った。

【0096】

無機化合物層形成時間を変更することにより層厚を調節し、4 種の透明積層フィルムを製造した。4 つの透明積層フィルムの ITO 層の抵抗値を測定し、且つ、それぞれの吸収スペクトルを島津分光光度計 UV3100PC を用いて測定した。結果を図 1 に示す。

なお、150℃ で 2 時間加熱した後に、同一の装置を用いて、再度吸収スペクトルを測定したが、スペクトルの変化は観測されなかった。

【0097】

得られた積層フィルムを沸騰水に 2 時間浸漬したが、無機化合物層が剥離することにはなかった。また、200℃ で 16 時間加熱したが、外観及び吸収スペクトルの両者共、顕著な変化は観測されなかった。

【0098】

ITO 層を有する透明積層フィルムを 6N の硝酸に浸漬したところ、ITO 層は除去され、架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層が露出した。しかし、当該透明層の赤外領域のスペクトルを赤外分光光度計でみる限り変化は認められなかった。また、引張強度の変化もみられなかった。これは、ITO 成膜工程及びエッチング工程の前後で透明層は全く変化しないことを示している。したがって、本発明の積層フィルムに電極パターンを形成することが可能であるとわかる。

【0099】

実施例 2

薄膜形成チャンバ内で、製造例 1 で得られたフィルム上に金からなる薄い導電層を形成して透明積層フィルムとした。

具体的には、スパッタリング法を採用し、金をターゲットとした。チャンバ内を真空に減圧後、アルゴン濃度を 1.3mbar に調整し、500V・8mA の条件下、金薄膜の形成を行った。

【0100】

次に、形成された金薄膜をアルゴンでスパッタし、XPS測定して金薄膜と接触していた架橋ポリシロキサンフィルムの界面の元素分析を行った。金の4f (84.8 eV) 電子は無視できる程度の強度を示した。ポリシロキサンのSi2p、C1s、O1s電子をそれぞれ以下の表1のとおり検出した。

【表1】

Si2pEb	I	C1sEb	I	O1sEb	I
112.8	55	281.3	39	532.1	164

これは、蒸着前のデータと同じであり、ピーク波形も同じであった。

【0101】

実施例3

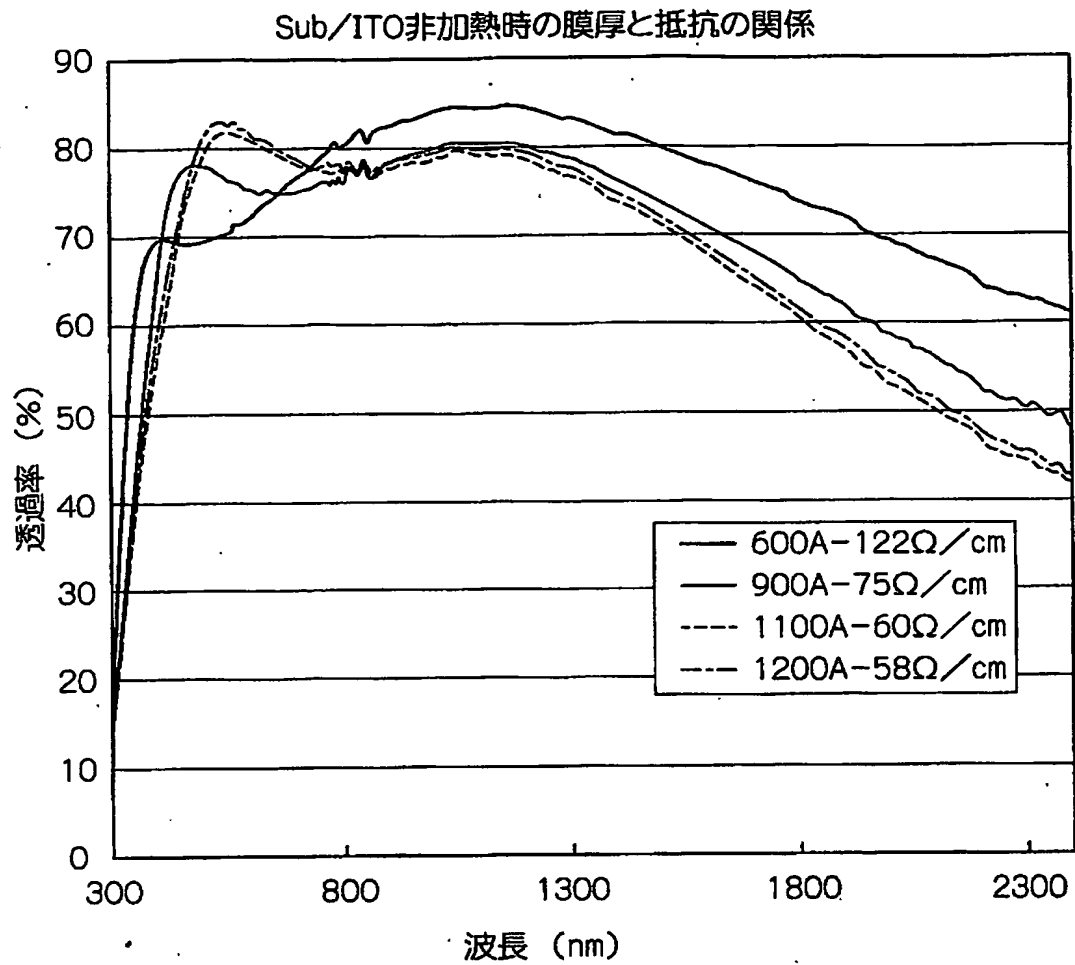
製造例1で得られたフィルムを、スパッタリング装置JEOL (JFC1100) チャンバ内の基板上に固定し、当該チャンバ内を 10^{-6} Torrに減圧し、その後、アルゴンガスを 10^{-4} Torrとなるように導入した。次に、500V・8mAの条件で金のスパッタリングを行い、約100nmの金の薄膜をフィルム上に形成した。この金薄膜をXPSで測定したところ、金以外のピークは観測されなかった。金を成膜したフィルムを90℃の温水に2時間浸漬したが、金薄膜の剥離は認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において無機化合物層形成時間を変えて測定された4種の透明積層フィルムの吸収スペクトル

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高耐熱性で、可視光領域に優れた透明性を有し、複屈折が少なく、耐酸化安定性に優れ、実用的な物性を備えた、自立性のポリシロキサンフィルムからなる透明層と、無機化合物層とを備えた積層フィルムを提供すること

【解決手段】 1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する所定の化学構造を備えたポリシロキサンと、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に直接結合した水素原子を有する有機ケイ素化合物とを、白金触媒存在下に反応させ、架橋されたポリシロキサンからなるフィルムを基板とし、当該基板上に無機化合物層を真空成膜法により形成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-164195
受付番号	50200815884
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月 6日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000109185
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内1丁目1番3号
【氏名又は名称】	ダウ コーニング アジア株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
【識別番号】 100107836
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 西 和哉
【選任した代理人】
【識別番号】 100108453
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無

特願 2002-164195

出願人履歴情報

識別番号

[000109185]

1. 変更年月日
[変更理由]

1993年 9月 8日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都港区西新橋一丁目15番1号
ダウ コーニング アジア株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

1996年11月 6日

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区丸の内1丁目1番3号
ダウ コーニング アジア株式会社